

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-159851  
(P2002-159851A)

(43)公開日 平成14年6月4日(2002.6.4)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト <sup>*</sup> (参考)
B 0 1 J 20/20		B 0 1 J 20/20	A 4 G 0 4 6
21/18		21/18	M 4 G 0 6 6
35/08		35/08	Z 4 G 0 6 9
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000-358362(P2000-358362)

(22)出願日 平成12年11月24日(2000.11.24)

特許法第30条第1項適用申請有り 2000年6月3日 発行の「Abstracts and Programme. Poster Presentations EUROCARBON 2000, 1st World Conference on Carbon. 9-13 July 2000, Berlin VOLUME 11」に発表

(71)出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(71)出願人 000173647

財団法人産業創造研究所

東京都文京区湯島1丁目6番8号

(72)発明者 飯島 澄男

愛知県名古屋市中天白区平針1-1110-402

(74)代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

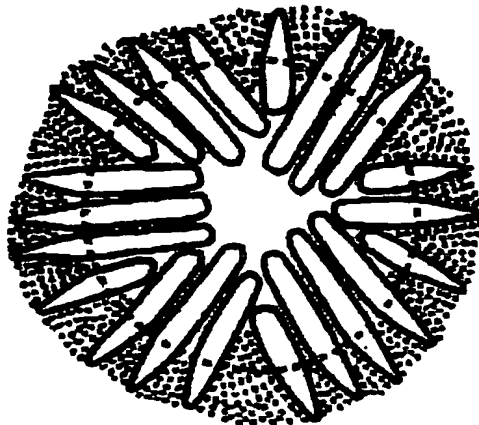
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 単層カーボンナノホーンからなる吸着材、触媒および触媒担体

(57)【要約】

【課題】 SWNHsの構造を基本とし、これまで未知の新しい機能材として、活性化処理が不要で、吸着容量の極めて大きな単層カーボンナノホーンの吸着材と、単層カーボンナノホーンの触媒および触媒担体を提供する。

【解決手段】 単層カーボンナノホーンが球状に集合してなる単層カーボンナノホーン集合体であって、近接する単層カーボンナノホーンの円錐部により形成される空間に有機物を吸着する単層カーボンナノホーン吸着材や、単層カーボンナノホーンを液相反応における酸化触媒とする単層カーボンナノホーン触媒、および単層カーボンナノホーンの表面に金属触媒を担持させる単層カーボンナノホーン触媒担体とする。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 単層カーボンナノホーンが球状に集合してなる単層カーボンナノホーン集合体であって、近接する単層カーボンナノホーンの円錐部により形成される空間に被吸着物を吸着することを特徴とする単層カーボンナノホーン吸着材。

【請求項2】 被吸着物が、気体、有機物、錯体、生体関連物質のいずれか1種または2種以上であることを特徴とする請求項1記載の単層カーボンナノホーン吸着材。

【請求項3】 単層カーボンナノホーンが球状に集合してなる単層カーボンナノホーン集合体を液相反応における酸化触媒とすることを特徴とする単層カーボンナノホーン触媒。

【請求項4】 単層カーボンナノホーンが球状に集合してなる単層カーボンナノホーン集合体の表面に金属触媒を担持させること特徴とする単層カーボンナノホーン触媒担体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、単層カーボンナノホーンからなる吸着材、触媒および触媒担体に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、活性化処理を不要とし、吸着容量の極めて大きな単層カーボンナノホーン吸着材と、アルコールの液相酸化に有用な単層カーボンナノホーン触媒および金属触媒の活性を高めることができる単層カーボンナノホーン触媒担体に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】最近、この出願の発明者らにより、炭素原子のみからなる新しい炭素同素体である単層カーボンナノホーン（SWNH）が発見された。SWNHは、単層カーボンナノチューブの一端が円錐形状を有する管状体であって、各々の円錐部間に働くファンデルワールス力によって、複数のものがチューブ部を中心側にし円錐部が角のように表面部に突き出るような構成で集合し、直径80nm程度以下の球状の単層カーボンナノホーン集合体（SWNHs）を形成していることも見出されている。図1（a）～（c）にSWNHsのTEM像を例示した。

【0003】SWNHのチューブ部は、直径約2nm、長さ30～50nm程度であり、円錐部は軸断面の頂角が平均20°程度のものである。SWNHsを構成する隣接した二つのSWNHの壁間距離は約0.4nm以下である。

【0004】このようなSWNHsは、フラーレン、カーボンナノチューブ等のニューカーボンと同様に、その機能および特性の発見と、化学工業をはじめとする広い分野での応用に大きな期待がよせられている。

【0005】しかしながら、これまでSWNHsの機能

および特性に関してはほとんど何も知られていないのが現状である。

【0006】そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、SWNHsの構造を基本とし、これまで未知の新しい機能材として、活性化処理が不要で、吸着容量の極めて大きな単層カーボンナノホーンの吸着材と、単層カーボンナノホーンの触媒および触媒担体を提供することを課題としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】そこで、この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、以下の通りの発明を提供する。

【0008】すなわち、まず第1には、この出願の発明は、単層カーボンナノホーンが球状に集合してなる単層カーボンナノホーン集合体であって、近接する単層カーボンナノホーンの円錐部により形成される空間に被吸着物を吸着することを特徴とする単層カーボンナノホーン吸着材を提供する。

【0009】そして第2には、この出願の発明は、上記第1の発明について、被吸着物が、気体、有機物、錯体、生体関連物質のいずれか1種または2種以上であることを特徴とする単層カーボンナノホーン吸着材を、第3には、単層カーボンナノホーンが球状に集合してなる単層カーボンナノホーン集合体を液相反応における酸化触媒とすることを特徴とする単層カーボンナノホーン触媒を、第4には、単層カーボンナノホーンが球状に集合してなる単層カーボンナノホーン集合体の表面に金属触媒を担持させること特徴とする単層カーボンナノホーン触媒担体を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】この出願の発明は、上記の通りの特徴を持つものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0011】まず、この出願の発明が提供する単層カーボンナノホーン吸着材は、単層カーボンナノホーンが球状に集合してなる単層カーボンナノホーン集合体（SWNHs）であって、近接する単層カーボンナノホーンの円錐部により形成される空間に被吸着物を吸着することを特徴としている。

【0012】SWNHsは、チューブの一端が円錐形状の管状体からなる単層カーボンナノチューブの複数のものが、各々のチューブ部を中心側にし、円錐部が角のように表面部に突き出るような構成で球状体を形成したものであることが知られている。このようなSWNHsについて、この出願の発明では、これを吸着材あるいは触媒や触媒担体としている。SWNHsが吸着材あるいは触媒や触媒担体としての機能を有することはこれまで全く知られていないことであって、この出願の発明によって初めて提示されることになる。

【0013】なお、この出願の発明では、SWNHsに

については「球状」に単層カーボンナノホーンが集合したものであるが、この「球状」であることは、真球状であることに限定されることはない。同様に、「円錐」との規定についても真円錐に限られないことは言うまでもない。

【0014】SWNHsは、図2の断面模式図に示したように、表面部に突き出た円錐部の間に形成される空間に、各種の被吸着物を吸着させるようにしている。被吸着物としては、気体、有機物、錯体、生体関連物質等の、各種の物質を考慮することができる。具体的には、たとえば、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、窒素酸化物、イオン酸化物、メタン等の有機物ガス等の気体、アルコール、アルデヒド、ケトン、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素等の有機物、金属フタロシアニン等の錯体、汚染水や汚染気流中の有機不純物や生体関連物質等を対象とすることができる。

【0015】たとえば、通常SWNHsの比表面積は $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度であるが、その吸着容量は、超高比表面積カーボンであるMACSORB（樹脂ベースのカーボン、賦活：KOH活性、平均細孔径：1 nm以下、比表面積： $2290 \text{ m}^2/\text{g}$ ）と比較して、エタノール吸着量が約3.5倍という大きなものとなる。エタノール分子の大きさはおよそ0.6 nm以上であり、図2に示したように、エタノール分子は、SWNHs吸着材の表面だけではなく、SWNHsを構成する個々の単層カーボンナノホーンの円錐部の相互の間に形成される空間に吸着される。したがって、SWNHsは比表面積が約7～23倍程度の超高比表面積カーボンよりも多くの被吸着物質を吸着することができるのである。

【0016】また、前記の通りの隣接するチューブ壁により構成される空間に加えて、SWNHsのチューブ部の間に形成される空間（図2において、点線の小さな丸に囲まれた空間）や、さらにはSWNHsそのものの内部空間にも被吸着分子を吸着することが可能である。ただし、隣接した二つの単層カーボンナノホーンの管状体の壁間距離は約0.4 nmであることから、被吸着分子としては、このような壁間スペースに入り込むことができる程度に小さいものである。被吸着分子が十分に小さい場合には、この出願の発明のSWNHs吸着材の吸着容量を、さらに大きなものとすることができる。

【0017】さらに、この出願の発明のSWNHs吸着材は、驚くべきことに、純粋な炭素材料であるにもかかわらず、いかなる活性化プロセスをも必要とせず、高い吸着活性を示す。従来より吸着材として広く使用されている活性炭材料は、製造過程において、物理的あるいは化学低活性化プロセスが必須とされており、この活性化プロセスは活性炭の吸着特性を高めるのに効果的である。このことは、SWNHsに独特の新規な化学的特性の発見として画期的である。

【0018】この出願の発明が提供する単層カーボンナ

ノホーン触媒においては、単層カーボンナノホーンが液相反応における酸化触媒として作用することを一つの特徴としている。

【0019】たとえば上記発明によりSWNHsに吸着されたエタノールは、熱処理等による脱着の際には、アセトアルデヒドおよび $H_2O$ として放出される。すなわち、触媒としてのSWNHsの作用により、エタノールはアセトアルデヒドと水とに分解される。さらに、このアセトアルデヒドは、 $CO$ と $CH_4$ とに分解することも可能である。

【0020】また、SWNHs自体が $1800^\circ\text{C}$ 以上の真空中で極めて不活性であることは知られていたが、さらには、 $C_{60}$ やアモルファスカーボンや活性炭等と比較して $300 \sim 350^\circ\text{C}$ の温度範囲での酸化抵抗が高いことが明らかになった。これにより、SWNHs触媒は、より多様な環境で利用可能となる。

【0021】そして、このように、SWNHsは触媒機能を有することが明らかとなり、この出願の発明のSWNHs触媒を用いることで、吸着した分子を分解することが可能となる。

【0022】この出願の発明が提供する単層カーボンナノホーン触媒担体は、単層カーボンナノホーンの表面に金属触媒を担持させること特徴としている。

【0023】工業用触媒等として多用されている白金族元素による金属触媒は、白金族金属が炭素担体に担持されることで、アルコールからアルデヒド、ケトン、カルボン酸への液相酸化反応において、とても高い触媒活性を示すことが知られている。このように、従来より、カーボン材料は、金属触媒の活性を高め、金属触媒を高分散させるための担体として利用されてきた。

【0024】そこで、より大きい吸着容量を有し触媒機能をも併せ持つSWNHsを金属触媒担体として用いることで、より高分散で触媒活性の高い金属触媒を実現することができる。SWNHsへの金属触媒の担持方法は特に限定されないが、含浸焼成法を利用することが簡便であると思われる。この出願の発明の単層カーボンナノホーン触媒担体は、アルコールの酸化反応における金属触媒の担体として用いることが、より効果的な例として示される。

【0025】なお、この出願の発明におけるSWNHsについては、室温、 $760 \text{ Torr}$ のAr雰囲気中で、触媒無しのグラファイトをターゲットとする $CO_2$ レーザーアブレーション法によって製造することができる。

【0026】以下、添付した図面に沿って実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

【0027】

【実施例】（実施例1） $300 \text{ ml}$ の99.5%エタノールにSWNHs  $10 \text{ mg}$ を入れ、一般的な超音波槽を用いて30分間超音波を照射した。なお、使用したSW

NHsは、波長10.6 $\mu$ mのCO<sub>2</sub>レーザーを、反応チャンパー（室温、760 Torr, Ar雰囲気）内で回転している $\phi$ 30 $\times$ 50mmのグラファイトターゲットにビーム径10mmで照射して発生させ、収集フィルター上に回収したものであり、その構造は次の通りであった。

【0028】

SWNH	チューブ直径	平均2nm
	チューブ長さ	30nm
	円錐部軸断面の頂角	平均20°
SWNHs	直径	平均70nm
	チューブ壁間距離	平均0.3nm

このようなエタノール処理を施したSWNHs（以下、エタノール処理SWNHsという）は、溶媒を自然蒸発させることで溶液から回収した。超高比表面積を有するMACSORBに対しても、同様なエタノール処理を施した。

【0029】エタノール処理SWNHs、未処理SWNHsおよびエタノール処理MACSORBを試料とし、熱重量分析（TGA）を行うことでエタノール吸着量を測定した。測定にはTGA2950を用い、99.99%のHe雰囲気中で、室温～600℃の温度範囲を昇温速度10℃/min.で加熱した。Heガスの流量は、60ml/min.で一定とした。なお、試料室は各々の分析前にHeガスでバージし、残留酸素の低減を図った。

【0030】TGAの結果を、図3に示した。図中のアルファベットa、bはそれぞれエタノール処理SWNHsのTGA曲線とDTGA曲線を、cはエタノール処理MACSORBのTGA曲線を示している。未処理SWNHsについては、この温度範囲において目立った重量変化が見られなかったことから図示しなかった。このことから、残留酸素による分析への影響はなかったものとした。

【0031】エタノール処理SWNHsの重量の減少はエタノールの脱離によるものであり、エタノール処理によってSWNHsに吸着されたエタノール量に一致する。このことから、SWNHsのエタノール吸着量は約25重量%であった。また、TGA曲線およびDTGA曲線から、エタノールの脱離は100～550℃の範囲で2段階で連続的に生じていることが分かった。一方の曲線cから、MACSORBのエタノール吸着量は7重量%程度であることがわかった。

【0032】以上のことから、この出願の発明のSWNHs吸着材は、例えば、超高比表面積カーボンよりもエタノールの吸着容量が約3.5倍というように、吸着容量の大きいことが示された。

（実施例2）実施例1の熱重量分析（TGA）中に発生したガスを分析するために、エタノール処理SWNHsと未処理SWNHsについて、示差熱質量分析計（TG

—MS）によるガス測定を行った。測定は、He/O<sub>2</sub>雰囲気（80/20、30ml/min.）で、25～950℃の温度範囲で昇温速度10℃/min.で行なった。

【0033】図4（a）に、エタノール処理SWNHs（実線）および未処理SWNHs（点線）からの発生ガス（CO<sub>2</sub>）の分析結果を示した。両試料ともに260℃付近からCO<sub>2</sub>ガスが発生することが確認された。エタノール未処理SWNHsに関しては少量のCO<sub>2</sub>ガスのみが発生したが、エタノール処理SWNHsに関しては、CO<sub>2</sub>の他に、アセトアルデヒド、H<sub>2</sub>O、COの発生が確認された。エタノール処理SWNHsからのCO<sub>2</sub>以外の発生ガスの分析結果を図4（b）に示した。アセトアルデヒドが約140℃で発生しはじめ、続いてH<sub>2</sub>O、COがそれぞれ260℃、300℃で発生したことが分かった。ただし、エタノールは検出されなかった。

【0034】エタノール処理SWNHsからエタノールが検出されなかったことと、他のガス種が検出されたことから、エタノール処理SWNHsからの脱着過程においてエタノールが分解反応を起こしたことが示された。また、アセトアルデヒドが発生する温度範囲（140～560℃）は、実施例1においてエタノールの脱離が観察された領域と一致した。このことから、140℃からのエタノール脱離では、SWNHsの触媒作用によりエタノールがアセトアルデヒドに分解されて脱離したことが示された。

【0035】さらに高温側ではエタノールの燃焼が起こり、その結果として260～550℃の温度範囲においてH<sub>2</sub>Oが発生し、未処理SWNHsと比較してCO<sub>2</sub>の発生量が増加したことが確認された。また、COの発生は、アセトアルデヒドがCOとCH<sub>4</sub>に分解してできたものであると思われる。

【0036】このことから、アルコールの酸化反応等に有用な、SWNHs触媒が実現されることが示された。

（実施例3）実施例1におけるSWNHsおよび他の炭素材料のO<sub>2</sub>雰囲気における熱安定性をTGA分析により調べた。炭素材料としては、C<sub>60</sub>、グラファイト、ダイヤモンド、アモルファスカーボン（a-C）、気相成長カーボンファイバー（VGCF075）、活性炭繊維A-20（比表面積：1800m<sup>2</sup>/g）およびMACSORB（比表面積：2290m<sup>2</sup>/g）を用いた。その結果から、図5に、SWNHsと他の炭素材料のDTGA曲線を示した。

【0037】SWNHsの酸化は300℃付近から徐々に始まり、620℃付近でピークとなり、720℃で終了することがわかった。他の炭素材料と比較して、SWNHsの熱安定性は、VGCF07、グラファイトおよびダイヤモンドには劣っていた。しかしながら、610℃以下で完全に燃焼するC<sub>60</sub>、a-Cや2種の活性炭；

A-20およびMACSORBよりは安定していた。また、これらの材料よりも、350～550℃の温度範囲でのSWNHsの酸化速度が低いことが注目された。すなわち、SWNHsは、350～550℃の温度範囲で、C<sub>60</sub>、a-C、A-20およびMACSORB等の材料よりも高い酸化抵抗特性を有することがわかった。

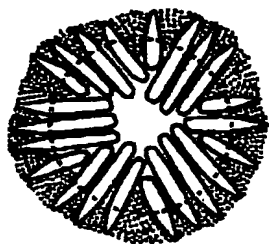
【0038】以上のことから、SWNHsの酸素雰囲気中における熱安定性は高く、C<sub>60</sub>、a-C、2種の活性炭と比較して300～350℃の温度範囲で高酸化抵抗を示すことはSWNHs自体に付加的な価値を与え、単層カーボンナノホーンからなる吸着材、触媒および触媒担体が広い範囲で利用できることが示された。

【0039】もちろん、この発明は以上の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【0040】

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この発明によって、SWNHsの構造を基本とし、これまで未知の新しい機能材として、活性化処理が不要で、吸着容量の極めて大きな単層カーボンナノホーンの吸着材と、単層カーボンナノホーンの触媒および触媒担体が提供される。

【図2】



【図面の簡単な説明】

【図1】SWNHsのTEM像を例示した図である。

(a) SWNHsは、直径が80nm程度でほぼ均一な大きさの球状体である。(b)それぞれのSWNHsは、管状のSWNHが球状に集合して構成されている。

(c) SWNHsの表面部には、20nm程度の長さの円錐状の突出物が複数認められる。

【図2】集合体表面に突出しているホーン間の空間に吸着されたエタノール分子（小さい点群）の様子を例示した模式図である。（縮尺等は正確ではない。）

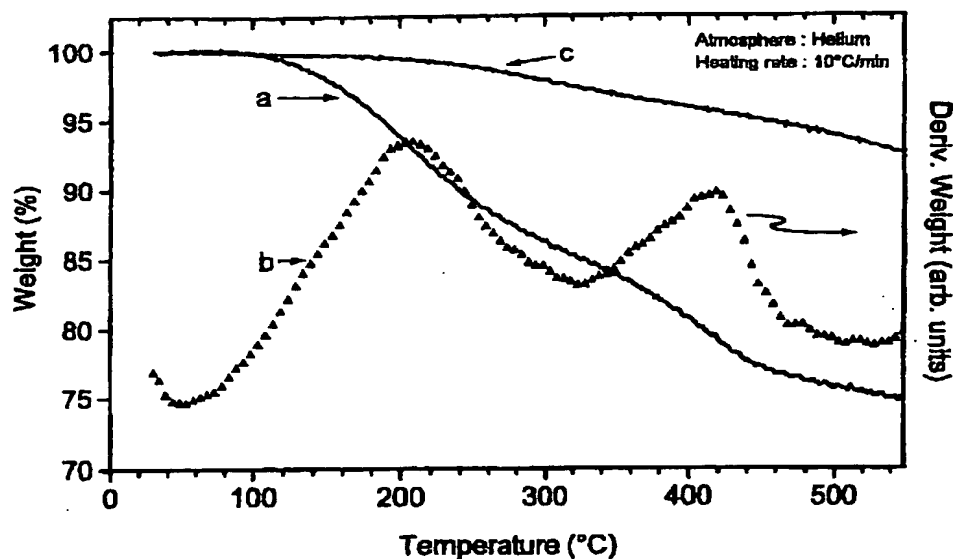
【図3】TGA分析の結果を例示した図であり、a、bはエタノール処理したSWNHsのTGA曲線とDTGA曲線を、また、cはエタノール処理したMACSORBのTGA曲線を示している。

【図4】示差熱質量分析の結果を例示した図であり、

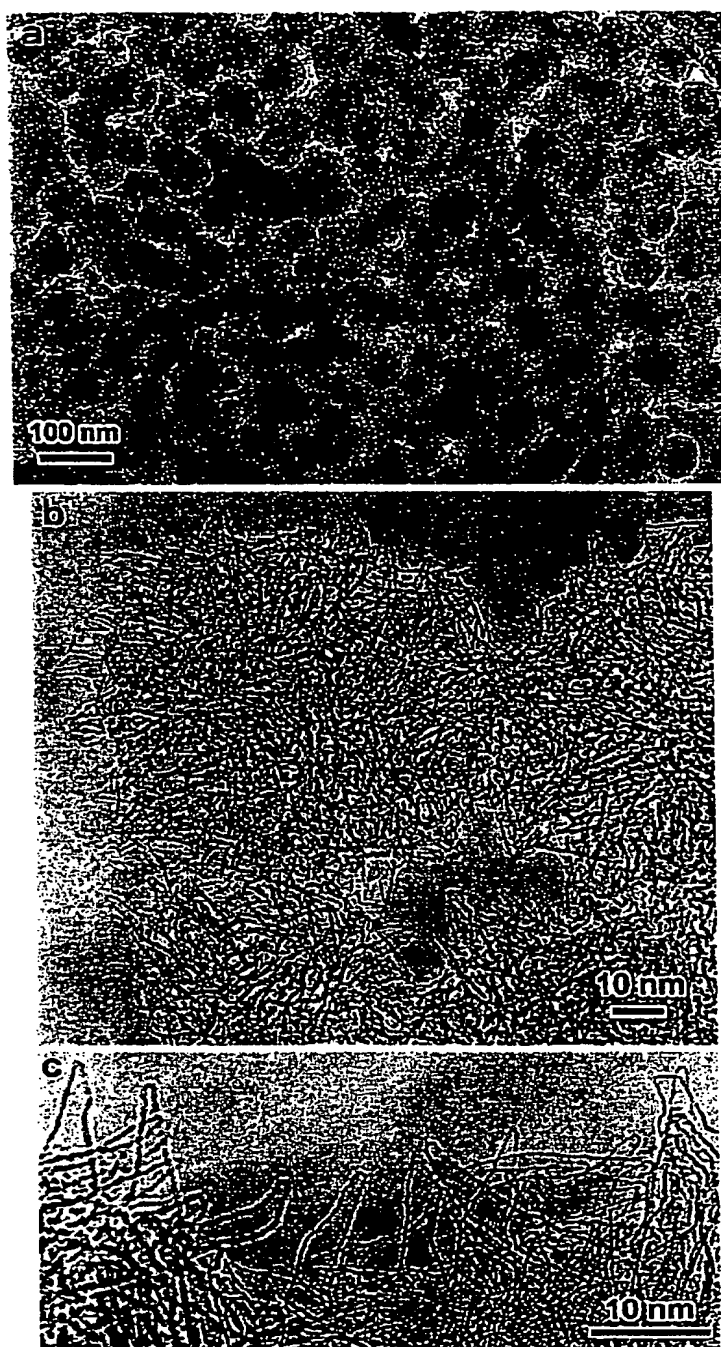
(a)は未処理SWNHsおよびエタノール処理SWNHsからのCO<sub>2</sub>の発生濃度曲線を、(b)はエタノール処理SWNHsからのエタノール、アセトアルデヒド、COおよびH<sub>2</sub>Oの発生濃度曲線を示している。

【図5】酸素雰囲気中のSWNHsおよび各種カーボン材料のDTGA曲線を例示した図である。

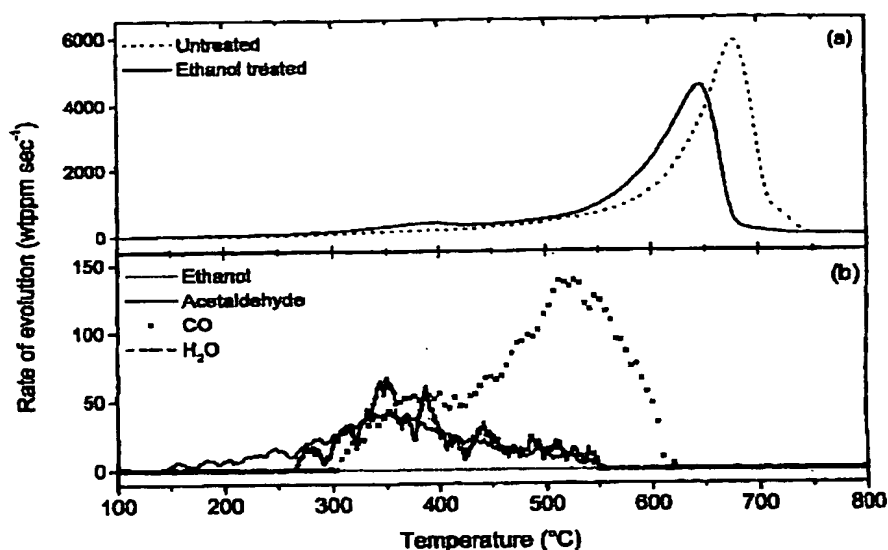
【図3】



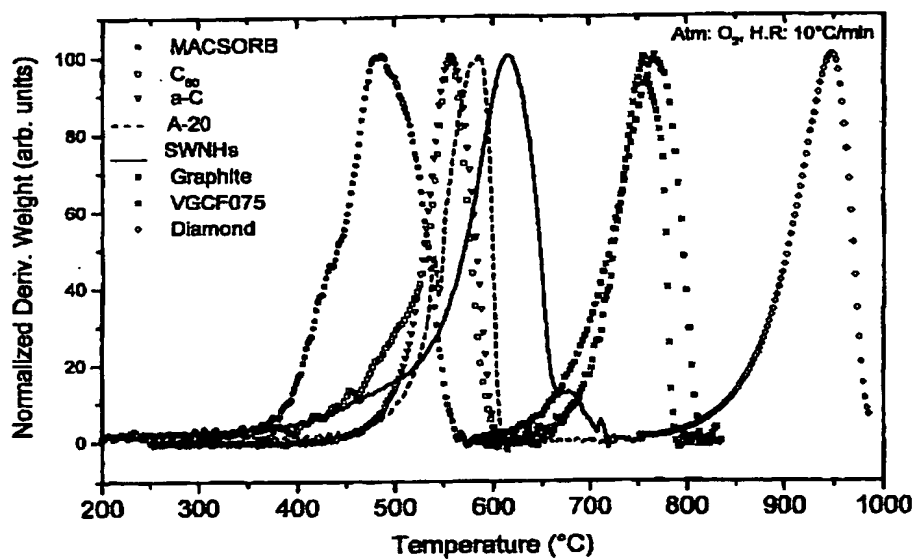
【図1】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72) 発明者 湯田坂 雅子  
茨城県つくば市並木3-17-1 ロイヤル  
コーポヨコタ503

(72) 発明者 小海 文夫  
茨城県つくば市梅園2-14-27

(72) 発明者 高橋 邦充  
千葉県野田市七光台344-1 ファミール  
野田514

(72) 発明者 ジェイムズ アデレーネ ニーシャ  
茨城県つくば市御幸が丘34 NEC筑波研  
究所内

Fターム(参考) 4G046 CB01 CB08  
4G066 AA04A AA04B AE19B BA21  
BA36 CA01 CA20 CA27 CA28  
CA35 CA37 CA51 CA52 CA56  
DA02 DA08 FA40 GA01 GA06  
4G069 AA01 AA03 AA11 BA08A  
BA08B CB07 CB19 EA03X  
EA03Y EA04X EA04Y